

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(43) Date of publication of application : 29.06.2001

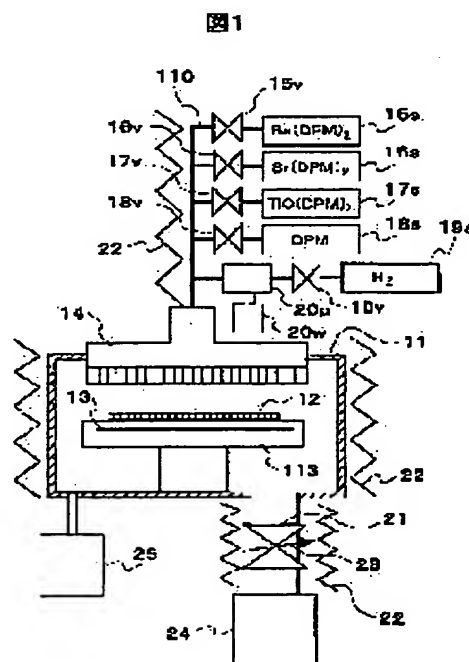
H01L 21/205
C11D 7/24
C11D 7/26
H01L 21/3065

(71) Applicant : HITACHI LTD

(72) Inventor : SUZUKI MIWAKO
ARAI TOSHIYUKI
TSUNODA SHIGERU

(57) Abstract:

SOLUTION: A gas-introducing means 18s introduces gas which complexes alkaline-earth metal into a semiconductor manufacturing device 11. Consequently, the alkaline-earth metal in unwanted deposits in the device 11 are made into a complex, and produced gas is discharged from an exhausting device 24. As the gas for complexing, gas containing β diketone gas and cyclopentadiene gas is used.



[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998, 2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-176807

(P2001-176807A)

(43) 公開日 平成13年6月29日 (2001.6.29)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 L 21/205		H 0 1 L 21/205	4 H 0 0 3
C 1 1 D 7/24		C 1 1 D 7/24	5 F 0 0 4
	7/26		5 F 0 4 5
H 0 1 L 21/3065		H 0 1 L 21/302	N

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平11-361394

(22) 出願日 平成11年12月20日 (1999. 12. 20)

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 鈴木 美和子

神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株
式会社日立製作所生産技術研究所内

(72) 発明者 荒井 利行

神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株
式会社日立製作所生産技術研究所内

(74) 代理人 100087170

弁理士 富田 和子

最終頁に続く

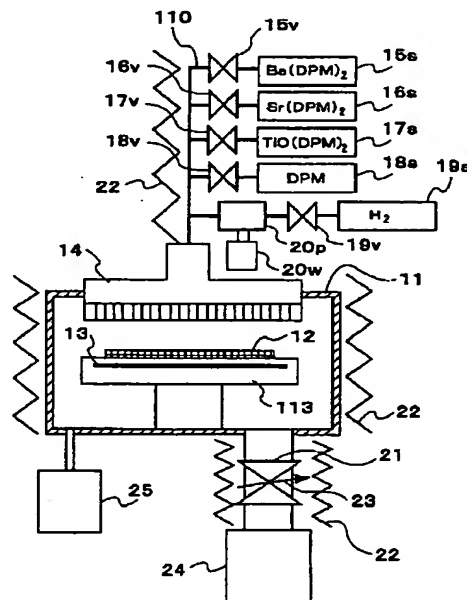
(54) 【発明の名称】 半導体装置の製造装置、製造方法およびクリーニング方法

(57) 【要約】

【課題】 アルカリ土類金属を含む材料を成膜またはエッチングする装置の内部をクリーニングするためのクリーニング方法を提供する。

【解決手段】 半導体製造装置11内にアルカリ土類金属を錯体化させるガスをガス導入手段18sよりを導入する。これにより装置11内の不要堆積物中のアルカリ土類金属を錯体化させ、生成されたガスを排気装置24から排気する。錯体化のためのガスとしては、βジケトン系ガスやシクロペンタジエニル系ガスを含むものを用いる。

図1



【特許請求の範囲】

【請求項1】基板上にアルカリ土類金属を含む膜を成膜するための成膜手段、および、基板上のアルカリ土類金属を含む膜をエッチングするためのエッチング手段のうちの少なくとも一方を備える半導体製造装置のクリーニング方法であって、

前記半導体製造装置内に前記アルカリ土類金属を錯体化させるガスを導入し、前記装置内の不要堆積物中の前記アルカリ土類金属を錯体化させ、生成されたガスを排気する錯体化工程を含むことを特徴とする半導体製造装置のクリーニング方法。

【請求項2】基板上に、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Re、Au、Pb、Zr、Ti、HfおよびBiのうちの少なくとも一つの元素を含む膜を成膜するための成膜手段、および、前記基板上の前記膜をエッチングするためのエッチング手段のうちの少なくとも一方を備える半導体製造装置のクリーニング方法であって、前記半導体製造装置内に前記元素を錯体化させるガスを導入し、前記装置内の不要堆積物中の前記元素を錯体化させ、生成されたガスを排気する錯体化工程を含むことを特徴とする半導体製造装置のクリーニング方法。

【請求項3】請求項1または2に記載の半導体装置の製造方法において、前記クリーニング工程は、前記錯体化工程の前に、前記不要堆積物を還元する工程を含むことを特徴とする半導体製造装置のクリーニング方法。

【請求項4】請求項1、2または3に記載の半導体装置の製造方法において、前記ガスとして、βジケトン系ガスおよびシクロペンタジエニル系ガスの少なくとも一方を含むものを用いることを特徴とする半導体製造装置のクリーニング方法。

【請求項5】真空容器と、前記真空容器中に配置された基板保持部と、前記基板保持部が保持する基板を処理する処理手段と、前記真空容器内に堆積した不要堆積物を除去するためのクリーニング手段とを有し、

前記処理手段は、前記基板保持部が保持する基板上にアルカリ土類金属を含む膜を成膜するための成膜手段、および、前記基板保持部が保持する基板上のアルカリ土類金属を含む膜をエッチングするためのエッチング手段のうちの少なくとも一方を備え、

前記クリーニング手段は、前記不要堆積物に含まれる前記アルカリ土類金属を錯体化させるガスを前記真空容器内に導入する手段を備えていることを特徴とする半導体装置の製造装置。

【請求項6】真空容器と、前記真空容器中に配置された基板保持部と、前記基板保持部が保持する基板を処理する処理手段と、前記真空容器内に堆積した不要堆積物を除去するためのクリーニング手段とを有し、

前記処理手段は、前記基板保持部が保持する基板上に、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Re、Au、Pb、Zr、Ti、HfおよびBiのうちの少なくとも一

つの元素を含む膜を成膜するための成膜手段、および、前記基板保持部が保持する基板上の前記膜をエッチングするためのエッチング手段のうちの少なくとも一方を備え、

前記クリーニング手段は、前記不要堆積物に含まれる前記元素を錯体化させるガスを前記真空容器内に導入する手段を備えていることを特徴とする半導体装置の製造装置。

【請求項7】請求項5または6に記載の半導体装置の製造装置において、前記クリーニング手段は、前記不要堆積物を還元するための還元手段を備えることを特徴とする半導体装置の製造装置。

【請求項8】請求項5、6または7に記載の半導体装置の製造装置において、前記ガスは、βジケトン系ガスおよびシクロペンタジエニル系ガスの少なくとも一方を含むことを特徴とする半導体装置の製造装置。

【請求項9】基板上にアルカリ土類金属を含む膜を備える半導体装置の製造方法であって、

成膜装置を用いて前記基板上に前記アルカリ土類金属を含む膜を成膜する工程またはエッチング装置を用いて前記膜を所望のパターンにエッチングする工程と、前記成膜装置またはエッチング装置の装置内の不要堆積物をクリーニングする工程とを有し、

前記クリーニング工程は、前記不要堆積物中のアルカリ土類金属を錯体化させることにより除去する工程を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項10】基板上に、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Re、Au、Pb、Zr、Ti、HfおよびBiのうちの少なくとも一つの元素を含む膜を備える半導体装置の製造方法であって、

成膜装置を用いて基板上に前記膜を成膜する工程またはエッチング装置を用いて前記膜を所望のパターンにエッチングする工程と、前記成膜装置またはエッチング装置の装置内の不要堆積物をクリーニングする工程とを有し、

前記クリーニング工程は、前記不要堆積物中の前記元素を錯体化させることにより除去する工程を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項11】請求項9または10に記載の半導体装置の製造方法において、前記クリーニング工程は、前記錯体化のためのガスを導入し、前記錯体化により生じた生成物を気体として排気する錯体化工程を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項12】請求項9、10または11に記載の半導体装置の製造方法において、前記クリーニング工程は、前記錯体化工程の前に、前記不要堆積物を還元する工程を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項13】請求項11に記載の半導体装置の製造方法において、前記ガスとして、βジケトン系ガスおよびシクロペンタジエニル系ガスの少なくとも一方を含むも

のをを用いることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項14】請求項9に記載の半導体装置の製造方法において、前記アルカリ土類金属を含む膜は、前記半導体装置のキャパシタの誘電体膜であることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項15】半導体装置の製造装置の内部の不要堆積物をクリーニングするためのクリーニング材料であって、

βジケトン系ガスおよびシクロペンタジエニル系ガスのうちの少なくとも一方を含むことを特徴とするクリーニング材料。

【請求項16】半導体装置の製造装置の内部の不要堆積物をクリーニングするためのクリーニング材料であって、

βジケトン系ガスおよびシクロペンタジエニル系ガスのうちの少なくとも一方を発生させる材料であることを特徴とするクリーニング材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体メモリ装置や半導体装置を製造するための装置に関し、特に、装置内をクリーニングする機能を備えた装置に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、DRAM (Dynamic Random Access Memory)、FeRAM (Ferroelectric Random Access Memory) 等のようなキャパシタを用いる半導体メモリ装置やメモリ混載LSIに対して、高集積化が要求されている。高集積化を実現するためには、 $C = \epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot S / d$ (ただし、 ϵ_0 : 真空の誘電率、 ϵ : 誘電体の比誘電率、 S : 電極面積、 d : 誘電体膜厚) で表されるキャパシタの静電容量 C を減少させることなく、キャパシタが基板上に占める面積を減少させる必要がある。そのため、従来より、キャパシタの構成をトレンチ型やスタック型と呼ばれる立体構造にすること、誘電体膜厚 d を小さくすること等が提案されている。

【0003】しかしながら、立体構造にすることによりキャパシタを高集積化する場合、集積度の向上に伴って、より複雑な立体化構造にする必要があるため、製造工程が複雑になるとともに、薄膜形成やパターン形成のマージンもより狭くなる。このため、製造効率を考慮すると実用可能な立体化構造には限度がある。また、誘電体膜厚 d を薄くすることによりキャパシタを高集積化する場合、誘電体膜厚 d が薄くなるほど電流リークが生じやすくなるため、実用化の観点からある程度以上は薄くすることは難しい。

【0004】そこで最近では、さらなるキャパシタの高集積化のために、比誘電率 ϵ の高い新規な誘電体材料が期待されている。現在、比誘電率 ϵ が高い誘電体材料としては、 Ta_2O_5 等の誘電体、PZT [(Pb, Zr) TiO_3]、BST [(Ba, Sr) TiO_3]、STO

[$SrTiO_3$]、SBT [$SrBiTaO_6$]等の強誘電体等が検討されている。これらの誘電体材料は、熱処理時に酸素が抜けるため、電極材料としては、容易に酸化されることのない導電体あるいは酸化されても導電性のある物質を用いる必要がある。このような理由から、電極材料として、白金族のPt、Ru、Ir、 RuO_2 等が注目されている。これらの誘電体材料および電極材料によりキャパシタを製造するため、微細な隙間や段差部でのカバレッジが良好であるCVD法や、プラズマを用いたドライエッチング方法により成膜やエッチングを行うことが研究されている。

【0005】一般に、CVD装置では、ウエハ上以外の装置内壁や配管内壁等に、成膜反応の副生成物が付着し、またドライエッチング装置でも、エッチング反応生成物が装置内壁に付着する。これらの付着物は不要堆積膜として残留することになる。この不要堆積膜は、多数枚のウエハを処理を繰り返すことで膜厚を増し、下地との熱膨張係数の違いなどにより応力を生じて剥がれ落ち、異物の原因となる。そのため、歩留りを向上させるために、不要堆積膜を除去する必要がある。不要堆積膜の除去方法としては、装置を大気開放し溶剤や薬液で洗浄するウェット洗浄と大気開放をせずにガスやプラズマにより除去するクリーニングがある。ウェット洗浄は大気開放をするために装置の停止時間が長くなるが、クリーニングは、大気開放を伴わないため、ウェット洗浄よりはるかに短時間で不要堆積膜の除去を行うことができる。

【0006】例えば、W、Si、 Si_3N_4 等の材料を成膜するCVD装置の不要堆積物をクリーニングする方法としては、 ClF_3 、 NF_3 等のハロゲン系ガスを装置内に供給し、熱あるいはプラズマを用いて不要堆積物と反応させて、蒸気圧の高いハロゲン化合物を生成して排気するクリーニング方法が、特開平1-92385号公報、特開平4-155827号公報、特開平4-181734号公報、特開平7-78808号公報等に提案されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】上述のように高集積化可能なキャパシタを形成するためには、高誘電率材料と白金族の電極との組み合わせが有望であるが、上記高誘電率材料および電極の成膜装置やエッチング装置に生じる不要堆積物を、どのようにしてクリーニングするかが問題になる。上記高誘電率材料はアルカリ土類金属やPb、Zr、Ti、Bi等を含んでおり、これらの元素や白金族元素を含む不要堆積物をクリーニング方法に関する報告は従来なされていない。

【0008】高誘電率の誘電体材料のエッチング方法としては、 Ar/Cl_2 、 Ar/CF_4 、 Ar/SF_6 、 $Ar/CF_4/O_2$ 、 Ar/HBr 等の混合ガス系を用いる方法が、応用物理第63巻第11号p1139-114

2で報告されている。また、特開平6-151383号公報では、BaTiO₃をエッチング対象とし、炭化水素やアルコール等の有機ガスとハロゲンや希ガスの混合ガス系によりエッチングする方法が報告されている。これらの方法はいずれもイオンアシストが必要がある。

【0009】これらのエッチング方法をクリーニング方法として応用することも考えられるが、上記エッチング方法はいずれもイオンアシストを必要とするため、装置内壁や配管内壁のクリーニングに上記方法を用いるのは装置の構成上かなり困難である。また、アルカリ土類金属やPbや白金族元素のハロゲン化物は、図8に示したように蒸気圧が非常に低いため（図8：化学大辞典、化学便覧より）、不要堆積物のハロゲン化物を気体として効率よく装置外に排気することは難しい。

【0010】本発明の目的は、アルカリ土類金属を含む材料を成膜またはエッチングする装置の内部をクリーニングするためのクリーニング方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明によれば以下のようなクリーニング方法が提供される。すなわち、基板上にアルカリ土類金属を含む膜を成膜するための成膜手段、および、基板上のアルカリ土類金属を含む膜をエッチングするためのエッチング手段のうちの少なくとも一方を備える半導体製造装置のクリーニング方法であって、前記半導体製造装置内に前記アルカリ土類金属を錯体化させるガスを導入し、前記装置内の不要堆積物中の前記アルカリ土類金属を錯体化させ、生成されたガスを排気する錯体化工程を含む半導体製造装置のクリーニング方法である。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の一実施の形態について説明する。

【0013】アルカリ土類金属等やPb等を含む誘電体や強誘電体、ならびに白金族等の電極材料を、成膜やエッチングする装置の内壁に付着する不要堆積物は、これらの膜の構成元素であるアルカリ土類金属やPbや白金族等の金属元素を含んでいる。これらの堆積物を、装置を大気開放することなくクリーニングするためには、上記金属元素の化合物であって蒸気圧が高い化合物を生成させる必要がある。そこで本発明者らは、Ba、Sr、Ti、Pb、Zr、Ptについて、化合物の蒸気圧を調べ、有望な化合物を探索した。その結果、図8に示したように、βジケトン系やシクロペンタジエニル環系の有機金属錯体は、ハロゲン化物と比較して相対的に蒸気圧が高いことがわかった。よって、これらの有機金属錯体を生成させることにより、不要堆積物を蒸気圧の高い物質として装置外に除去することができると思われる。ただし、図8においてDPMは、Dipivaloylmethane (C₁₁H₁₆O₂)、HFACは、Hexafluoroacetylacet

one (C₁₁H₁₆O₂)、Cpはシクロペンタジエニル (C₅H₅) の略称である。また、図8に示した有機金属錯体のうち、Ba(DPM)₂やSr(DPM)₂等はBaSrTiO₃膜を成膜する時の原料ガスとして使われる化合物であるので、これらは成膜時の条件で気体あり、成膜時の条件のまま装置外に除去することができると推測できる。

【0014】そこで発明者らは実験により確認したところ、装置内に、βジケトン系やシクロペンタジエニル環系のガスを供給することにより、不要堆積物中のアルカリ土類金属やPbや白金族等の金属元素の有機金属錯体が生成され、クリーニングを実行できることが確認された。

【0015】また、不要堆積物がBaSrTiO₃等の酸化物になっている場合には、その自由エネルギー値が低く安定であるため ($\Delta G(\text{BaO}) = -520 \text{ KJ/mol/K}$ 、 $\Delta G(\text{RuO}) = -560 \text{ KJ/mol/K}$)、有機金属錯体の生成反応は熱力学的に進み難い。そこで、酸化膜を還元する工程を行ってから、上記化合物を生成させることによりクリーニングを促進させることが可能である。この還元により、酸化物は、比較的自自由エネルギー値の大きいBa、Sr、Ti等の金属あるいはBaH、SrH、TiH等のハイドライドとなる。その後、βジケトン系やシクロペンタジエニル環系のガスを供給することにより、錯体化反応が進み易くなり、有機金属錯体を生成することができる。

【0016】（実施の形態1）まず、第1の実施の形態として、クリーニング機能を備えた枚葉処理型のCVD処理装置、および、本装置を用いた成膜・クリーニング方法について説明する。

【0017】本実施の形態のCVD装置は、ウエハ12上に、強誘電体の (Ba, Sr)TiO₃ 膜 (BST膜と称す) を成膜するための装置である（図1）。このCVD装置は、図1に示したように、成膜反応を行うリアクタであるA1製チャンバ11と、ウエハ12を支持するホルダ113と、反応ガスをウエハ上に均一に供給させるA1製ガスシャワーヘッド14とを有する。ホルダ113には、ウエハ12を加熱するためのセラミック製ヒーター13が備えられている。また、チャンバ11には、ガス供給配管110を介して成膜原料となるBa(DPM)₂、Sr(DPM)₂、TiO(DPM)₂をそれぞれガス化して供給する供給器15s、16s、17sが、バルブ15v、16v、17vを介して接続されている。ただし、DPMは、Dipivaloylmethanate (C₁₁H₁₆O₂) の略称である。

【0018】また、ガス供給配管110には、クリーニングガスとして、βジケトン的一种であるDPMを供給するDPM供給器18sがバルブ18vを介して接続されている。さらに、ガス供給配管110には、H₂供給器19sもバルブ19vを介して接続されている。バル

ブ19vとガス供給配管110との間には、H₂プラズマを発生させるためのプラズマ室20pが配置され、プラズマ室20pにはマイクロ波発生装置20wが接続されている。

【0019】また、チャンバ11には、成膜原料ガス・クリーニングガスを排気する配管21を介して排気装置24が接続されている。配管21には、チャンバ内部の圧力を制御するためのコンダクタンスバルブ23が取り付けられている。チャンバ11、ガス供給配管110および配管21は、反応生成物が吸着するのを防止するためにこれらを加熱するヒーター22により覆われている。

【0020】また、チャンバ11には、クリーニング反応の進行度を観察するための質量分析装置(QMS)25が接続されている。クリーニング中の反応生成ガスを質量分析装置25に取り込むことにより、反応生成物発生量の経時変化を把握することができる。

【0021】つぎに、図1のCVD装置を用いてウエハ12上にBST膜を成膜する工程について説明する。

【0022】チャンバ11内を排気装置24により真空排気し、この状態でウエハ12を不図示のロードロック装置からホルダ113の上に載置し、ヒーター13を成膜温度である400℃に加熱し、ウエハ12が熱平衡状態に達するまで待つ。図1の装置では、ウエハ12の温度分布を均一化するため、ヒーター13のサイズをウエハ12のサイズよりも大きくし、熱の逃げが大きいウエハ周辺部への熱投入量を増やしている。また、チャンバ11の内壁および配管110、21をヒーター22により250℃に加熱した。このCVD装置は、ウエハ12を約300℃〜750℃まで加熱して成膜する、いわゆるコールドウォール型の装置であるが、成膜原料ガスの蒸気圧が相対的に低い場合、チャンバ11や配管110、21等もヒーター22により250℃程度に加熱し原料ガスが装置内壁に凝縮することのないようにしている。

【0023】その後、バルブ15v、16v、17vを開け、Ba(DPM)、Sr(DPM)、TiO(DPM)ガスをそれぞれ流して、膜厚30nmのBST膜の成膜を行った。この時所要の圧力になるようコンダクタンスバルブ23により排気量を制御した。成膜後には、不図示のロードロック装置により、成膜済みのウエハ12を取り出し、別のウエハ12をホルダ113に搭載し成膜を行う。このようにして、チャンバ11を開放することなく、次々と複数枚のウエハ12に対して成膜を行う。

【0024】この成膜により、原料ガスの分解反応によりBa、Sr、Ti等を含有した不要な反応副生成物が生じ、これらが不要堆積物となってチャンバ11の内壁等に付着する。また、上述のようにヒーター13のサイズをウエハ12のサイズよりも大きくしているため、ヒ

ーター13の周辺部にもBST膜が成膜される。これらの不要堆積物は、次々とウエハ12を交換して繰り返し成膜を重ねていくうちに厚くなり、剥がれ落ちたり、ガス流れによって巻上げられたりすることによりウエハ12のBST膜に混入する異物となる。このため、ウエハ12上に形成されるキャパシタにショートや断線などの不良を引き起こす原因となる。また、不要堆積物からの脱ガスにより、チャンバ11内のガス分圧が変化し、ウエハ12毎の膜質が不安定になる。そこで、これらの問題を防止する目的で、ウエハ12を数枚の処理する毎に装置をクリーニングする。

【0025】以下、図1のCVD装置のクリーニング方法について説明する。

【0026】本実施の形態のCVD装置では、1ロット(ウエハ25枚)以上連続成膜をするとBST膜に混入する異物数が多くなる傾向にあることがわかった。そこで、ウエハ25枚分の成膜をする毎に次の手順でDPMによるクリーニングを実施した。まず、成膜したウエハ12を不図示のロードロック装置により引き出した後、チャンバ11内を排気した。また、ヒーター13、22の加熱条件は成膜時と同じにすることにより、ホルダ113、チャンバ11、配管110、21の温度は成膜時と同じ温度とした。

【0027】つぎに、バルブ18vを開いてDPM供給器18sよりDPMガスを供給し、成膜時と同様、コンダクタンスバルブ23により排気量を調整した。これにより、不要堆積物に含まれるBa、Sr、Tiは、DPMと反応し、比較的蒸気圧の高い有機錯体Ba(DPM)、Sr(DPM)、TiO(DPM)を生成する。DPM等のβジケトン系のガスには、図2のようにケトン型と、プロトンを放出し易いエノール型とが可逆的に混在している。錯体化反応は、エノール型のプロトンとBa、Sr等の金属が置換して進むと考えられる。これらの化合物を排気装置24により排気することにより、不要堆積物をクリーニングした。このガスクリーニングを90分間実施した。

【0028】クリーニング時のチャンバ11内のガスを質量分析装置25にて測定し、クリーニング反応を測定したところ、図3に示すように、DPMガスの供給開始後にBa²⁺イオンが確認された。このことより、不要堆積物中のBaが上記反応によりガス化され、クリーニングが進行していることが確認された。また、クリーニング開始から60分経過した後は、DPMガスの供給を継続しているのにも関わらず、Ba²⁺イオンのイオンピーク強度がDPMガスの供給前と同レベルになり、クリーニングが終了したことが確認できた。

【0029】また、不要堆積物中でBa、Sr、Tiの少なくとも一部は、酸化物として存在していると考えられるため、発明者らは、クリーニングの進行を速めるため、あらかじめ還元工程を行ってからクリーニングを行

10

20

30

40

50

った。この場合、まず、DPMガスをチャンバ11内に流す前に、 H_2 プラズマ室20pにマイクロ波を投入してHラジカルを発生させ、このHラジカルをチャンバ11内に導いた。これによりHラジカルと不要堆積物とを反応させ、不要堆積物中の酸化物の還元を行った。その後、ホルダ113の温度、チャンバ11の温度、配管110、21の温度は、成膜時と同じにしたまま、上述のクリーニング方法と同様にDPMガスを供給し、コンダクタンスバルブ23により排気量を調整しながらクリーニングを行った。このガスクリーニングを30分間実施した。

【0030】クリーニング時のチャンバ11内のガスを同様に質量分析装置25にて測定し、クリーニング反応を測定したところ、図3に示すように、還元工程を施した場合には Ba^{++} イオンのイオンピーク強度は、還元工程を行わない場合よりも高くなり、約15分でクリーニングが終了したことが確認できた。したがって、還元工程を行うことにより、クリーニング時間を短縮できることが明らかになった。

【0031】これらの2つのクリーニング方法によりそれぞれクリーニングが実行できたことを考慮すると、 β ジケトン系であるDPMは、 Ba 、 Sr 、 Ti 、または BaH 、 SrH 、 TiH 、または BaO 、 SrO 、 TiO と反応し、 $Ba(DPM)_2$ 、 $Sr(DPM)_2$ 、 $TiO(DPM)_2$ を生成するしていると考えられる。

【0032】また、クリーニング方法として、還元を行った後にDPMガス供給する方法を採用し、成膜1ロット(ウエハ25枚/1ロット)ごとにクリーニングを行うようにし、成膜・クリーニングの一連の工程を20ロット分繰り返し行い、その間のウエハ12上の異物数の推移を測定した。その結果を図4に示す。図4より、異物数の推移が低く安定していることがわかる。また、クリーニング毎に異物数が相対的に低くなることもわかる。これらによって、クリーニングにより異物の発生が抑制できると考えられる。

【0033】したがって、ウエハ12上にBST膜を誘電体膜として用いるキャパシタを高集積度で形成する際に本実施の形態の成膜・クリーニング方法を用いることにより、異物によるショートや断線を防ぐことができ、高い歩留まりで集積密度の高いキャパシタを形成することができる。

【0034】本実施の形態のDPMによるクリーニングは、成膜時と同じ加熱状態で行うため、クリーニングに要する時間を短縮できるという利点がある。また、温度変化がないため、熱応力によりホルダ113やチャンバ11等の部品の劣化を防ぐことができるという利点もある。また、20回のクリーニングを行った後に装置の金属表面を目視観察した結果、腐食等が見られず、本クリーニング方法を用いることにより装置ダメージを発生させないクリーニングが可能である。

【0035】なお、本実施の形態では、成膜膜種としてBSTを用いたが、アルカリ土類金属を少なくとも一つ以上含有する膜、あるいは Pb 、 Zr 、 Bi 、 Hf を少なくとも一つ以上含む膜、もしくは白金族(Ru 、 Rh 、 Pd 、 Os 、 Ir 、 Pt)、 Re 、 Au 等の電極材料を用いても同様の効果が得られる。

【0036】また、本実施例では、クリーニングガスとしてDPMを用いたが、 $HFAC$ (Hexafluoroacetylacetone) や、 TFA (Trifluoroacetylacetone) や、図2の $R1=R2=CH_3$ であるAcetylacetoneや、図2の $R1=C(CH_3)_2$ 、 $R2=CF_2$ 、 CF_2 、 CF_2 であるHeptafluorodimethyl octanedionateや、図2の $R1=CH_3$ 、 $R2=C_6H_5$ であるBenzoylacetoneや、図2の $R1=R2=C_6H_5$ であるDibenzoylmethanate等の他 β ジケトン系ガスやシクロペンタジエニル系ガス(C_5H_6 あるいは C_5H_4 、 $(CH_3)_2C=CH_2$)をクリーニングガスとして用いても同様の効果が得られる。

【0037】また、本実施の形態では、還元剤として H_2 、プラズマを用いたが、Hラジカルを発生させるガス種として H_2S 、 N_2H_4 、ハロゲン化水素、炭化水素等を用いても良い。また、 Ba 、 Sr 、 Ti の酸化物からO原子を抜くことができるCOでも同様の効果が得られる。

【0038】また、本実施例では、CVD装置を熱CVD方式の装置としたが、CVD方式はこれに限定するものではなく、平行平板方式、ICP方式、ECR方式等プラズマCVD装置についても同様のクリーニングガス供給系およびHラジカル供給系を配置することによりクリーニング機能をもたせることができる。また、プラズマCVD装置の場合、還元する際に、チャンバ内で直接プラズマを発生させることにより還元を行う構成にすることも可能である。その場合は、Hラジカル供給系を備えない構成にすることもできる。

【0039】なお、本実施の形態ではCVD方式で成膜する装置にクリーニング機能を備える構成としたが、蒸着やスパッタにより成膜する装置であっても不要堆積物が内部に付着するという点ではCVD装置と同じであるので、蒸着装置やスパッタ装置にDPM供給器やHラジカル供給等の還元用装置を備えることにより、上述のCVD装置と同様に不要堆積物を除去することができる。スパッタ装置の場合には、装置で直接プラズマを発生させることにより還元を行う構成にすることも可能である。

【0040】また、本実施例では、クリーニング時のヒーター温度、チャンバ温度、配管温度は成膜時と同じであるが、更にクリーニングレートを向上させるために温調を施しても良い。

【0041】なお、図1のCVD装置において、DPM供給器は、DPMをガスの状態で蓄えておき送り出す構成のものを用いることができる他、液体のDPMをガス化してから送り出す構成の装置を用いることもでき

10

20

30

40

50

る。

【0042】（実施の形態2）つきに、第2の実施の形態として、クリーニング機能を備えた枚葉処理型のドライエッチング装置、および、本装置を用いたパターン形成・クリーニング方法について説明する。

【0043】エッチング反応を行うリアクタ部は、石英製のベルジャー51、SUS製フランジ52、ウエハ12を設置するためのウエハ設置電極53からなる。ウエハ設置電極53は静電吸着機構、ウエハ温度の制御機構を備えている。

【0044】また、プラズマ放電を行うために2.45GHzのマイクロ波発振器54とマイクロ波導波管55、ソレノイドコイル56とを備えている。このコイル56により形成される磁場によりECRプラズマを発生させる。ウエハ設置電極53は、イオンを引き込むためのバイアス電圧を印加するための電極を兼ねている。

【0045】フランジ52には、ガス供給配管およびバルブを介してエッチングガスであるHBr、CH₄、N₂をそれぞれ供給するHBr供給器57s、CH₄供給器58s、N₂供給器59sと、クリーニング用ガスであるDPMを供給するDPM供給器60sと、Hラジカル発生のためのH₂を供給するH₂供給器61sとが、バルブ57v、58v、59v、60v、61sを介してそれぞれ接続されている。

【0046】また、フランジ52にはベルジャー51内部の圧力を制御するための排気装置63が排気配管およびコンダクタンスバルブ62を介して接続されている。

【0047】また、フランジ52には、クリーニング反応の進行度を観察するための質量分析装置（QMS）64が接続されている。質量分析装置64は、クリーニング中の反応生成ガスを質量分析装置64に取り込むことにより、反応生成物発生量の経時変化を把握することができる。

【0048】つきに、図5のドライエッチング装置を用いてウエハ12上のBST膜をパターンニングする工程について説明する。

【0049】ベルジャー51内を排気装置63により真空排気し、BST膜上にレジストがパターンニングされたウエハ12を不図示のロードロック機構により電極53の上に載置し、ウエハ12を20℃に温度調節する。その後、バルブ57v、58v、59vを開け、HBr、CH₄、N₂ガスを流すと同時にコイル56で磁界を発生させてECRプラズマを発生させ、エッチングを行った。この時、所望の圧力になるようコンダクタンスバルブ62により排気量を制御した。エッチング後に不図示のロードロック機構によりウエハ12を引き出し、ベルジャー51内を排気した。そして、別のウエハ12を電極53上に搭載し、同様にエッチングを行った。このようにして、ベルジャー51を開放することなく、次々と複数枚のウエハ12に対してエッチングを行う。

【0050】このように繰り返しエッチングを行うと、被エッチング膜あるいはレジスト膜とエッチングガスとの反応により副生成物が発生し、それがベルジャー51内壁等に付着し不要堆積物となる。これらは、剥がれ落ちたり、ガス流れによる巻上げられしたりしてウエハ12上のパターンに付着する異物となる。よって、ウエハ12上に形成されるキャパシタにショートや断線などの不良を引き起こす原因となる。また、不要堆積物からの脱ガスにより、ベルジャー51内ガス分圧が変化しウエハ毎のエッチング反応が不安定になる。そこで、これらの問題を防止する目的で、ウエハ数枚の処理毎に装置をクリーニングする。

【0051】以下、図5のエッチング装置のクリーニング方法について説明する。

【0052】本実施の形態のエッチング装置では、2ロット（ウエハ50枚）以上連続成膜をするとBST膜上の異物数が多くなる傾向にあることがわかったため、ウエハ50枚分のエッチングをする毎に、第1の実施の形態と同様の手順でDPMによるクリーニングを実施した。まず、エッチングしたウエハ12を不図示のロードロック装置により引き出した後、ベルジャー51内を排気した。ウエハ設置電極53の温度はエッチング時と同じにした。バルブ60vを開き、DPM供給器60sよりDPMガスを供給し、エッチング時と同様、コンダクタンスバルブ62により排気量を調整した。このガスクリーニングを90分間実施した。

【0053】クリーニング時のベルジャー51内のガスを質量分析装置64にて測定し、クリーニング反応を測定したところ、図6に示すように、DPMガスの供給を開始後にBa⁺イオンが確認され、クリーニングが進行していることが確認された。また、クリーニング開始から60分経過後にクリーニングが終了したことが確認できた。

【0054】また、第1の実施の形態同様に、クリーニングの進行を速めるため、あらかじめ還元工程を行ってからクリーニングを行うクリーニング方法にすることもできる。この場合、DPMガスを供給する前に、バルブ61vを開けH₂ガスを流し、コイル56から磁界を発生させECRプラズマを発生させることにより、Hラジカルをベルジャー51内に発生させた。これにより、不要堆積膜をHラジカルと反応させ、不要堆積膜の還元を行った。その後、ウエハ設置電極53の温度をエッチング時と同じにしたままDPMガスを供給し、コンダクタンスバルブ62により排気量を調整しながらクリーニングを行った。このガスクリーニングを30分間実施した。

【0055】クリーニング時のチャンバ11内のガスを同様に質量分析装置25にて測定し、クリーニング反応を測定したところ、図3に示すように、還元工程を施した場合にはBa⁺イオンのイオンピーク強度は、還元工

10

20

30

40

50

程を行わない場合よりも高くなり、約15分でクリーニングが終了したことが確認できた。したがって、還元工程を行うことにより、クリーニング時間を短縮できることが明らかになった。

【0056】また、クリーニング方法として、還元を行った後にDPMガス供給する方法を採用し、エッチング2ロット（ウエハ25枚／1ロット）ごとにクリーニングを行うようにし、エッチング・クリーニングの一連の工程を40ロット分繰り返して行い、その間のウエハ12上の異物数の推移を測定した。その結果を図7に示す。図7より、異物数の推移が低く安定していることがわかる。これらによって、クリーニングにより異物の発生が抑制できると考えられる。

【0057】したがって、ウエハ12上にBST膜を誘電体膜として用いるキャパシタを高集積度で形成する際に本実施の形態のエッチング・クリーニング方法を用いることにより、異物によるショートや断線を防ぐことができ、高い歩留まりで集積密度の高いキャパシタを形成することができる。

【0058】本実施の形態のDPMによるクリーニングは、エッチング時と同じ加熱状態で行うため、クリーニングに要する時間を短縮できるという利点がある。また、温度変化がないため、熱応力によりウエハ接地電極53やベルジャー51等の部品の劣化を防ぐことができるといふ利点もある。また、20回のクリーニングを行った後に装置の金属表面を目視観察した結果、腐食等が見られなかったことにより、装置ダメージを発生させないクリーニングが可能である。

【0059】なお、本実施の形態では、エッチング対象としてBST膜を用いたが、アルカリ土類金属を少なくとも一つ以上含有する膜、あるいはPb、Zr、Bi、Hfを少なくとも一つ以上含む膜、もしくは白金族（Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt）、Re、Au等の電極材料を用いても同様の効果が得られる。

【0060】また、クリーニングガスとしては、DPMに限らず第1の実施の形態で述べたβジケトン系ガスやシクロペンタジエニル系のガスを用いることができる。また、還元剤もH₂S、N₂H₄、ハロゲン化水素、炭化水素等を用いても良い。また、Ba、Sr、Tiの酸化物からO原子を抜くことができるCOでも同様の効果が得られる。

【0061】（実施の形態3）つぎに、第3の実施の形態として、半導体装置の製造方法について説明する。この半導体装置は、図2のようにメモリセル選択用MOSFETの上部に、スタックド・キャパシタ構造のメモリセルを搭載したDRAMである。メモリセルは、キャパシタの下部電極膜92と上部電極膜94が導電性金属酸化物であるRuO₂で構成され、誘電体膜93が強誘電体材料の（Ba、Sr）TiO₃（以下BSTと称す）により構成されている。

【0062】本実施の形態の半導体装置の構成を図9を用いて説明する。p型単結晶シリコン基板1の上面には、p型ウエル2が形成され、p型チャネルストップ層5によりp型ウエル2の一部を仕切ることにより素子形成領域91が設けられている。素子形成領域91には、n型半導体のソースおよびドレイン領域8が形成されている。その上には、酸化シリコン層3により周囲が囲まれたゲート電極6が配置されている。これらは、MOSFETを構成している。なお、ゲート電極は、メモリセルのワード線を兼ねている。

【0063】このMOSFETの上に、ソースおよびドレイン領域8の一方に接するように、メモリセルの下部電極膜92が配置されている。下部電極膜92の上には、誘電体膜93、上部電極膜94が積層されている。これらはスタックド・キャパシタ構造のメモリセルを構成している。

【0064】上部電極膜94の上には、酸化シリコン膜95、BPSG（Boron-doped Phospho Silicate Glass）膜96、ビット線97が積層されている。ビット線97は、導電体98を介してソースおよびドレイン領域8の一方に接している。

【0065】つぎに、図9の半導体装置の製造方法を説明する。まず、p型単結晶シリコン基板1に、イオン注入、LOCOS法、CVD法、スパッタ法、エッチング法等により、p型ウエル、p型チャネルストップ層5、ソースおよびドレイン領域8、酸化シリコン層3、ゲート電極6を形成する。つぎに、マグネトロン高周波スパッタ装置を用いて、下部電極膜92となるRuO₂膜を成膜した後、ドライエッチングによりRuO₂膜をパターンニングし、下部電極膜92の形成した。

【0066】この下部電極膜92の上に第1の実施の形態の図1のCVD装置を用いて、第1の実施の形態で説明した成膜方法により、BST膜を成膜する。このBST膜を第2の実施の形態の図5のエッチング装置を用いて、第2の実施の形態で説明したエッチング方法によりBST膜をパターンニングし、誘電体膜93を形成する。この上に、下部電極膜92と同様にRuO₂膜を成膜しパターンニングして、上部電極膜94を形成する。

【0067】その後、酸化シリコン膜95をBPSG膜96を成膜およびパターンニングし、導体部97をW膜で埋め込み、さらにW膜を成膜しパターンニングすることによりビット線97を形成した。

【0068】なお、この半導体装置の製造方法において、BSTからなる誘電体膜93を成膜およびエッチングする際に、CVD装置およびエッチング装置をDPMガスにより第1および第2の実施の形態で説明した方法により定期的にクリーニングし、不要堆積物を除去した。

【0069】このように本実施の形態の半導体装置の製造方法では、成膜装置およびエッチング装置のクリーニ

10

20

30

40

50

ングを行ったため、誘電体膜 93 に混入する異物数を大幅に減少させることができる。これにより、本実施の形態の半導体装置の製造方法では、図 9 の半導体装置のキャパシタのショートや断線を防止し、高い歩留まりを実現することができた。

【0070】また、 RuO_3 の下部及び上部電極膜 92、94 を成膜するスパッタ装置およびドライエッチング装置についても、 Ru を含む不要堆積物が堆積するため、第 1 および第 2 の実施の形態の装置と同様に、 β ジケトン系ガスやシクロペンタジエニル系ガスを供給する供給系と、還元のための装置を取り付けておくことにより、 Ru を含む不要堆積物をクリーニングすることができる。これにより、下部及び上部電極膜 92、94 についても混入する異物数を低減できるため、キャパシタのショートや断線をさらに効果的に防止することができ、さらなる高歩留まりを実現することができる。

【0071】なお、第 3 の実施の形態では、誘電体膜 93 として BST 膜を、下部及び上部電極膜 92、94 として RuO_3 膜を用いたが、これらの材料に限らず、誘電体膜 93 としては、 Ta_2O_5 等の誘電体、PZT [$(Pb, Zr)TiO_3$]、BST [$(Ba, Sr)TiO_3$]、STO [$SrTiO_3$]、SBT [$SrBiTa_2O_7$] 等の強誘電体等を用いることができる。また、電極膜 92、94 の材料としては、白金族の Pt、 Ru 、 Ir を用いることができる。これらの材料を用いる場合にも、それらの成膜およびエッチング装置を上述のようにクリーニングすることができる。これにより、半導体装置の製造効率を向上させることができる。

【0072】また、これらのクリーニング方法は、装置を開放する必要がないため、装置の稼働率が向上し、半導体装置を量産時には特に製造効率向上という大きな効果を得ることができる。

【0073】また、第 3 の実施の形態では、キャパシタを含む半導体装置を製造する方法について述べたが、半導体装置に限らず、BST 等の高誘電率材料を、例えばゲート絶縁膜等の絶縁膜として用いる半導体装置や、白金族を電極として用いる回路装置等の製造方法についても、不要堆積物が堆積するという点では同じであるので、上述の第 3 の実施の形態と同様に製造工程の一部としてクリーニングを行うことができる。

【0074】

【発明の効果】上述してきたように、本発明によれば、アルカリ土類金属を含む材料を成膜またはエッチングする装置の内部をクリーニングするためのクリーニング方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の第 1 の実施の形態のクリーニング機能を備えた CVD 装置の構造を示すブロック図である。

【図 2】本発明の第 1 の実施の形態の CVD 装置におい

て、クリーニング時に生じるアルカリ土類金属と β ジケトンの錯体化反応を示す説明図である。

【図 3】本発明の第 1 の実施の形態の CVD 装置のクリーニング時の反応生成ガスを質量分析装置により測定した結果を示すグラフである。

【図 4】本発明の第 1 の実施の形態の CVD 装置で 20 ロットのウエハに成膜を行った場合の異物数推移を示すグラフである。

【図 5】本発明の第 2 の実施の形態のクリーニング機能を備えたドライエッチング装置の構造を示すブロック図である。

【図 6】本発明の第 2 の実施の形態のドライエッチング装置において、クリーニング時の反応生成ガスを質量分析装置により測定した結果を示すグラフである。

【図 7】本発明の第 2 の実施の形態のドライエッチング装置で 40 ロットのウエハのエッチングを行った場合の異物数推移を示すグラフである。

【図 8】アルカリ土類金属等のハロゲン化合物の蒸気圧と、本発明のクリーニング方法に用いるアルカリ土類金属等の化合物の蒸気圧とを示す説明図である。

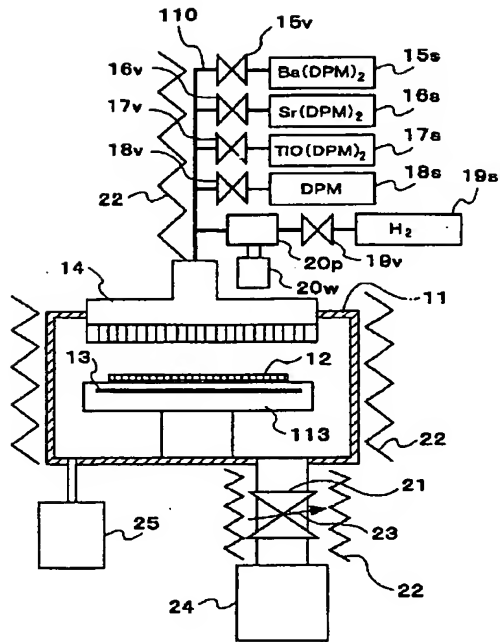
【図 9】本発明の第 3 の実施の形態の半導体装置の構成を示す断面図である。

【符号の説明】

1…p 型単結晶シリコン基板、2…p 型ウエル、3…酸化シリコン層、5…p 型チャネルストップ層、6…ゲート電極、8…ソースおよびドレイン領域、11…Al 製チャンバ、12…ウエハ、13…セラミックス製ヒーター、14…SUS 製ガスシャワーヘッド、15 s…Ba (DPM)、供給器、15 v…バルブ、16 s…Sr (DPM)、供給器、16 v…バルブ、17 s…TiO (DPM)、供給器、17 v…バルブ、18 s…DPM 供給器、18 v…バルブ、19 s…H₂ 供給器、19 v…バルブ、20 p…プラズマ室、20 m…マイクロ波発生装置、21…配管、22…ヒーター、23…コンダクタンスバルブ、24…排気装置、25…質量分析装置、51…石英製ベルジャー、52…SUS 製フランジ、53…ウエハ設置電極、54…マイクロ波発振器、55…マイクロ波導波管、56…ソレノイドコイル、57 s…HBr 供給器、57 v…バルブ、58 s…CH₄ 供給器、58 v…バルブ、59 s…N₂ 供給器、59 v…バルブ、60 s…DPM 供給器、60 v…マイクロ波発振器、61 s…H₂ 供給器、61 v…バルブ、62…コンダクタンスバルブ、63…排気装置、64…質量分析装置、92…下部電極膜、93…誘電体膜、94…上部電極膜、95…酸化シリコン膜、96…BPSG (Boron-doped Phospho Silicate Glass) 膜、97…ビット線、98…導電体、110…ガス供給配管、113…ホルダ。

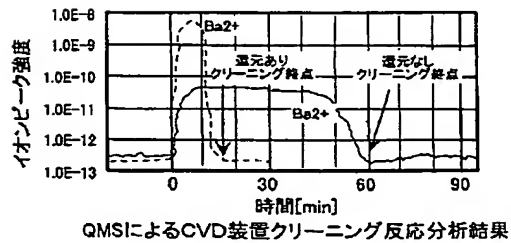
【図1】

図1



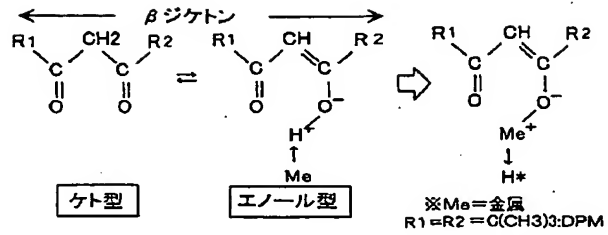
【図3】

図3



【図2】

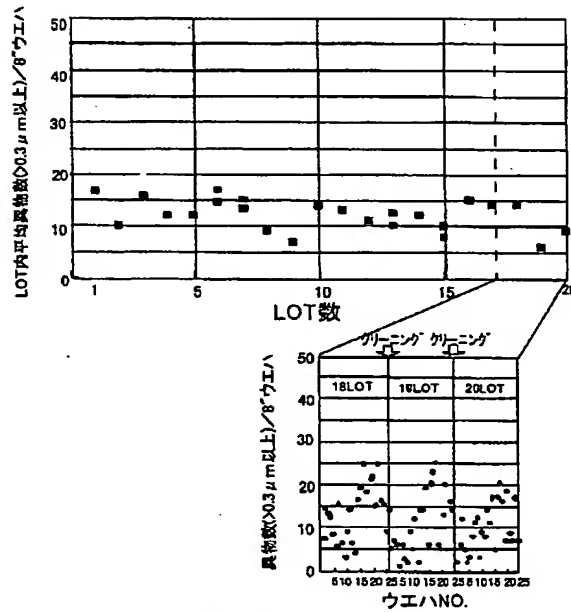
図2



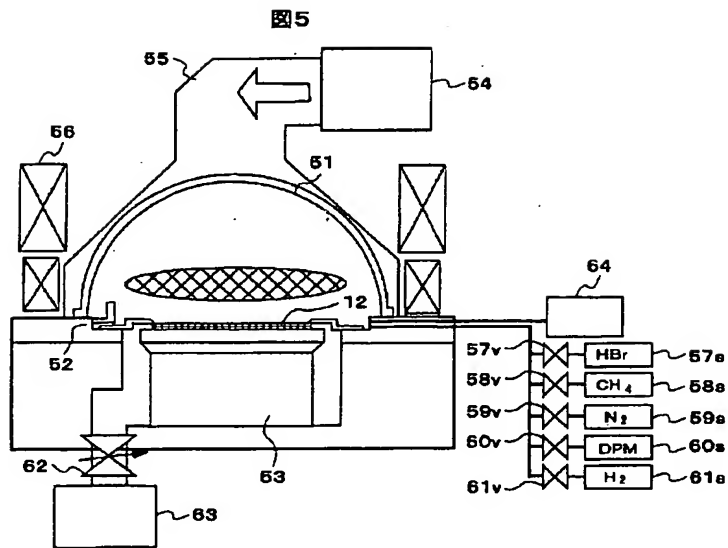
βジケトンと金属との反応

【図4】

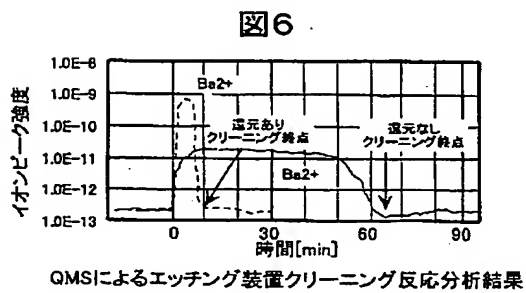
図4



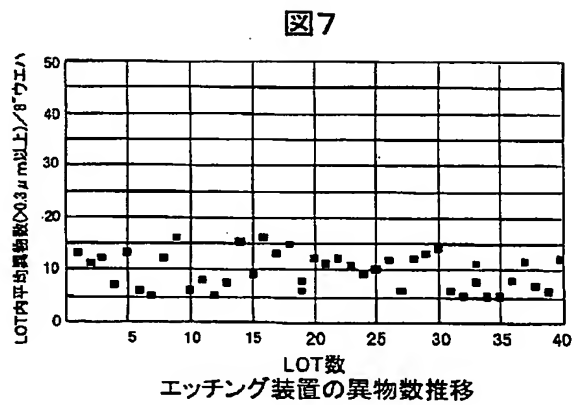
【図5】



【図6】



【図7】



【図8】

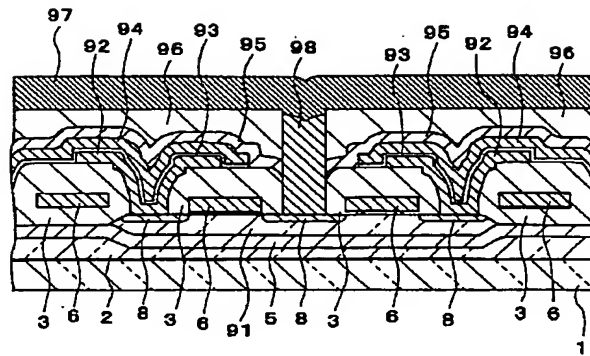
図8 アルカリ土類金属等の融点と蒸気圧

元素	化合物	融点(°C)	蒸気圧(°C/Torr)
Ba	BaF ₂	1353	2,272°C/760Torr
	BaCl ₂	963	2,028°C/760Torr
	BaBr ₂	847	2,031°C/760Torr
	Ba(DPM) ₂	210~217	239°C/0.1Torr
	Ba(Cp) ₂		420°C/760Torr
Sr	SrF ₂	1473	2,489°C/760Torr
	SrCl ₂	875	1,250°C/760Torr
	SrBr ₂	843	2,145°C/760Torr
	Sr(DPM) ₂		231°C/0.1Torr
	Sr(HFAC) ₂		220°C/0.02Torr
Ti	TiF ₄	1200	1400°C/760Torr
	TiCl ₄	-25	136°C/760Torr
	TiBr ₄	39	230°C/760Torr
	TiO(DPM) ₂		123°C/0.1Torr
Pb	PbF ₂	830	1,303°C/760Torr
	PbCl ₂	501	863°C/760Torr
	PbBr ₂	371	910°C/760Torr
	Pb(DPM) ₂	131	58~64°C/3Torr
Zr	ZrF ₂	932	906(a)°C/760Torr
	ZrCl ₂	437	334(a)°C/760Torr
	ZrBr ₂	450	358(a)°C/760Torr
	Zr(DPM) ₄	182	110~152°C/1Torr
Pt	PtF ₆	58(d)	
	PtCl ₆	370(d)	950°C/760Torr
	PtBr ₆	180(d)	
	Pt(HFAC) ₂	143~145	85°C/0.1Torr
	Pt(C ₅ H ₅)(C ₃ H ₅)	83~84	25°C/0.01Torr
Si	SiF ₄	-90	-86°C/760Torr
	SiCl ₄	-70	88°C/760Torr
	SiBr ₄	5	154°C/760Torr

※(a)は昇華、(d)は分解を伴うことを示す。
DPM=(C₁₁H₁₈O₂)
HFAC=(C₅H₆O₂)
Cp=C₅H₅

【図9】

図9



フロントページの続き

(72)発明者 角田 茂
神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株
式会社日立製作所生産技術研究所内

F ターム(参考) 4H003 BA20 DA15 DB01 DC01 EB02
EB03 ED03 ED30
SF004 AA15 BA14 CB04 DA00 DA25
DB08 DB13
5F045 AB31 AC07 DP03 EB06 EH13